

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-246184

(43)Date of publication of application : 30.08.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/26
H05B 33/14
H05B 33/22
H05B 33/28

(21)Application number : 2001-037500

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.2001

(72)Inventor : MISHIMA MASAYUKI

(54) LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting element, having superior radiation luminance and luminous efficiency and capable of reduction in production costs and enlargement of area.

SOLUTION: This light-emitting element is provided with a base material, a transparent electrode made of a metal thin layer, an organic compound layer, and a back electrode. The organic compound layer contains at least a hole injection layer and a light-emitting layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-246184
(P2002-246184A)

(43) 公開日 平成14年 8 月30日 (2002. 8. 30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁷ (参考)
H 0 5 B 33/26		H 0 5 B 33/26	Z 3 K 0 0 7
33/14		33/14	A
33/22		33/22	D
33/28		33/28	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-37500(P2001-37500)

(22) 出願日 平成13年 2 月14日 (2001. 2. 14)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 三島 雅之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB18 BB01 BB04
CA01 CB03 DA01 DB03 EB00

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光輝度及び発光効率に優れ、かつ製造コストが低く大面積化が可能な発光素子を提供する。

【解決手段】 基材、金属薄膜からなる透明電極、有機化合物層及び背面電極を有し、有機化合物層が少なくとも正孔注入層及び発光層を含むことを特徴とする発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材、透明電極、有機化合物層及び背面電極を有する発光素子において、前記透明電極が金属薄膜からなり、かつ前記有機化合物層が少なくとも正孔注入層及び発光層を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項2】 請求項1に記載の発光素子において、前記透明電極の仕事関数 ($W_f(A)$)、及び前記正孔注入層のイオン化ポテンシャル ($I_p(H)$) が下記式を満たすことを特徴とする発光素子。

$$W_f(A) \geq 4.0 \text{ (eV)}$$

かつ

$$I_p(H) - W_f(A) \leq 1.0 \text{ (eV)}$$

【請求項3】 請求項1又は2に記載の発光素子において、前記透明電極がアルミニウム薄膜からなることを特徴とする発光素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の発光素子において、前記正孔注入層がポリ(エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸塩からなることを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源、プリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用した有機発光素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視されており、近年活発な研究開発が進められている。一般に有機発光素子は発光層を含む有機化合物層及び該有機化合物層を挟んだ一対の対向電極から構成される。このような有機発光素子に電圧を印加すると、有機化合物層に陰極から電子が注入され陽極から正孔が注入される。この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出することにより発光が得られる。

【0003】従来の有機発光素子は、駆動電圧が高く発光輝度及び発光効率が低いという問題を有している。近年、この問題を解決するための技術が種々報告されており、例えば有機化合物の蒸着により形成した有機薄膜を有する有機発光素子が知られている(アプライド フィジクス レターズ、51巻、913頁、1987年)。この有機発光素子は電子輸送材料からなる電子輸送層と正孔輸送材料からなる正孔輸送層の積層二層構造を有し、従来の単層型素子に比べて大幅に向上した発光特性を示す。正孔輸送材料としては低分子アミン化合物、電子輸送材料兼発光材料としては8-キノリノールのアルミニウム錯体(Alq)を用いており、発光色は緑色である。蒸着有機薄膜を有する有機発光素子はその後も数多く報告されて

いる(マクロモレキュラー シンポジウム、125巻、1頁、1997年に記載の参考文献参照)。

【0004】一方、有機発光素子の有機化合物層を形成する際には、蒸着法、スパッタ法、CVD法、PVD法、溶剤を用いた塗布法等の様々な方法が使用できるが、これらの方法の中で、製造工程の簡略化、製造コストの低減、加工性の改善、バックライトや照明光源等のフレキシブルな大面積素子への応用等の観点からは塗布法等の湿式製膜法が有利である。高分子化合物を湿式製膜法により製膜した有機発光素子は既に幾つか報告されており、該高分子化合物としては緑色発光を示すポリパラフェニレンビニレン(ネイチャー、347巻、539頁、1990年)、赤橙色発光を示すポリ(3-アルキルチオフェン)(ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライドフィジクス、30巻、L1938頁、1991年)、青色発光を示すポリアルキルフルオレン(ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス、30巻、L1941頁、1991年)等が提案されている。また、特開平2-223188号は低分子化合物をバインダー樹脂に分散させ、湿式塗布により製膜する方法を報告している。

【0005】上記のような乾式法又は湿式法による発光素子は、いずれもITO(インジウムスズ酸化物)等の半導体金属酸化物からなる透明導電膜を陽極として用いている。このような透明導電膜はスパッタ法等で製膜されるため非常に高価であり、抵抗も金属等に比べて大きく、また大面積化を試みた場合には発熱等の問題が生じるため、実用化が困難である。

【0006】金や白金等の仕事関数が高い金属からなる薄膜も従来から陽極として用いられてきたが、この金属薄膜も上記ITO等からなる透明導電膜と同様に高価であり、実用化には問題がある。安価な金属薄膜としてはアルミニウム薄膜が挙げられるが、アルミニウムの仕事関数は4.3eVと金や白金に比べて小さいため正孔の注入に問題があり、アルミニウム薄膜を陽極に用いた発光素子では輝度、発光効率ともに非常に低いものであった。このように、製造コストが低く大面積化が可能な有機発光素子は未だ提供されておらず、その提供が強く望まれているのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光輝度及び発光効率に優れ、かつ製造コストが低く大面積化が可能な発光素子を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、金属薄膜を電極として用い、該電極の上に適当な正孔注入層を設けることによって、発光輝度及び発光効率に優れ、かつ製造コストが低く大面積化が可能な発光素子が得られることを発見し、本発明に想到した。

【0009】即ち、本発明の発光素子は基材、透明電

極、有機化合物層及び背面電極を有し、透明電極が金属薄膜からなり、かつ有機化合物層が少なくとも正孔注入層及び発光層を含むことを特徴とする。本発明の発光素子はフルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源、プリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる。

【0010】本発明の発光素子において、透明電極の仕事関数 ($W_f(A)$)、及び正孔注入層のイオン化ポテンシャル ($I_p(H)$) は下記式を満たすのが好ましい。

$$W_f(A) \geq 4.0 \text{ (eV)}$$

かつ

$$I_p(H) - W_f(A) \leq 1.0 \text{ (eV)}$$

【0011】また、上記透明電極は安定で安価である点でアルミニウム薄膜からなるのが特に好ましく、正孔注入層は容易に薄膜化できる点でポリ(エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸塩からなるのが特に好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の発光素子は基材上に透明電極、有機化合物層及び背面電極を積層してなる。透明電極は金属薄膜からなり、かつ有機化合物層は少なくとも正孔注入層及び発光層を含む。必要に応じて正孔注入層及び発光層以外の有機化合物層や保護層等を有していてもよい。

【0013】本発明の発光素子の構成は、基材上に透明電極／正孔注入層／発光層／背面電極、透明電極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／背面電極、透明電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／背面電極、透明電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／背面電極、透明電極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／背面電極等をこの順に積層した構成、これらを逆に積層した構成等であってよい。各層に用いる化合物の具体例については、例えば「月刊ディスプレイ」1998年10月号別冊の「有機ELディスプレイ」(テクノタイムズ社)等に記載されている。

【0014】有機化合物層は乾式製膜法又は湿式製膜法により製膜してよいが、湿式製膜法を用いると有機化合物層を容易に大面積化することができ、高輝度で発光効率に優れた発光素子が低コストで効率よく得られ、好ましい。乾式製膜法としては蒸着法、スパッタ法等が使用でき、湿式製膜法としてはディッピング法、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等が使用可能である。これらの製膜法は有機化合物層の材料に応じて適宜選択できる。湿式製膜法により製膜した場合は製膜した後に乾燥してよい。乾燥は塗布層が損傷しないように温度、圧力等の条件を選択して行う。

【0015】有機化合物層を湿式製膜法で塗布形成する場合、有機化合物層にはバインダー樹脂を添加することができる。該バインダー樹脂の具体例としては、ポリ塩

化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセタール等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0016】本発明の発光素子は通常、その透明電極と背面電極との間に2〜40ボルト程度の直流電圧(交流成分を含んでもよい)又は直流電流を印加すると発光する。また、本発明の発光素子を駆動する際には、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号、米国特許5828429号、同6023308号、日本特許第2784615号等に記載の駆動方法を利用することができる。以下、本発明の発光素子をなす各構成成分について詳述するが、本発明はそれらにより限定されない。

【0017】(A)基材

本発明で使用する基材は、水分を透過させない材料又は水分透過率が極めて低い材料からなるのが好ましい。該材料は有機化合物層から発せられる光を散乱又は減衰させないことが望ましい。その具体例としては、ジルコニア安定化イットリウム(YSZ)、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルやポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)等の有機材料等が挙げられる。有機材料の場合、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性及び加工性に優れ、且つ低通気性及び低吸湿性であることが好ましい。

【0018】基材の形状、構造、大きさ等は発光素子の用途及び目的に応じて適宜選択することができる。形状は板状とするのが一般的である。構造は単層構造であっても積層構造であってもよい。基材は単一の部材で形成しても、2以上の部材で形成してもよい。また、基材は無色透明であっても有色透明であってもよいが、発光層から発せられる光を散乱又は減衰させることがない点で无色透明であるのが好ましい。

【0019】基材の電極側の面、電極と反対側の面又はその両方に透湿防止層(ガスバリア層)を設けてもよい。透湿防止層を構成する材料としては窒化ケイ素、酸化ケイ素等の無機物を用いるのが好ましい。透湿防止層は高周波スパッタリング法等により成膜できる。また、基材には必要に応じてハードコート層やアンダーコート層を設けてもよい。

【0020】(B)透明電極

本発明で用いる透明電極は金属薄膜からなる。透明電極は有機化合物層に正孔を供給する陽極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等は特に制限されず、発光素子の用途及び目的に応じて適宜選択することができる。

【0021】透明電極の仕事関数 ($W_f(A)$) 及び正孔注入層のイオン化ポテンシャル ($I_p(H)$) が下記式を満たすと、透明電極から正孔注入層に効率よく正孔を移動させることができ、好ましい。

$$W_f(A) \geq 4.0 \text{ (eV)}$$

かつ

$$I_p(H) - W_f(A) \leq 1.0 \text{ (eV)}$$

この式を満足するために好ましく使用できる透明電極材料としては、銀、アルミニウム、金、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ガリウム、水銀、インジウム、イリジウム、モリブデン、マンガン、ニオブ、ニッケル、オスミウム、鉛、パラジウム、白金、レニウム、ルビジウム、アンチモン、スズ、タリウム、チタン、バナジウム、タングステン、ジルコニウム等が挙げられる。中でも製膜性や安全性の点から、銀、アルミニウム、金及び白金がより好ましく、コスト低減の点からアルミニウムが特に好ましい。透明電極の仕事関数 ($W_f(A)$) は4.0eV以上であるのが好ましく、4.3~5.0eVであるのがより好ましい。

【0022】透明電極は印刷法、コーティング法等の湿式方法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方法、CVD法、プラズマCVD法等の化学的方法等によって基材上に形成することができる。形成方法は透明電極材料との適性を考慮して適宜選択すればよい。

【0023】透明電極のパターニングはフォトリソグラフィ等による化学的エッチング、レーザー等を用いた物理的エッチング等により行うことができる。また、マスクを用いた真空蒸着やスパッタリング、リフトオフ法、印刷法等によりパターニングしてもよい。

【0024】透明電極の形成位置は発光素子の用途及び目的に応じて適宜選択してよいが、基材上に形成するのが好ましい。このとき透明電極は基材の表面全体に形成しても一部のみに形成してもよい。

【0025】透明電極の厚みはその材料に応じて適宜選択すればよいが、通常5nm~50μmであり、好ましくは10nm~1μmである。特に透明電極がアルミニウム薄膜からなる場合、透明性を確保するためには、アルミニウム薄膜の膜厚は1~50nmとするのが好ましく、1~30nmとするのがより好ましい。

【0026】透明電極の抵抗値は $10^3 \Omega/\square$ 以下とするのが好ましく、 $10^2 \Omega/\square$ 以下とするのがより好ましい。透明電極は無色透明であっても有色透明であってもよい。透明電極側から発光を取り出すためには、その透

過率は60%以上とするのが好ましく、70%以上とするのがより好ましい。透過率は分光光度計を用いた公知の方法に従って測定することができる。

【0027】(C)背面電極

通常、背面電極は有機化合物層に電子を注入する陰極としての機能を有するが、陽極として機能させることもでき、この場合上記透明電極を陰極として機能させる。以下、背面電極を陰極とする場合について説明する。

【0028】背面電極の形状、構造、大きさ等は特に制限されず、発光素子の用途及び目的に応じて適宜選択することができる。背面電極を形成する材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が4.5eV以下の材料を用いる。具体例としては、アルカリ金属 (Li、Na、K、Cs等)、アルカリ土類金属 (Mg、Ca等)、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、インジウム、希土類金属 (イッテルビウム等) 等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させるためには2種以上を併用するのが好ましい。これら材料の中で、電子注入性の観点からはアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性の観点からはアルミニウムを主体とする材料が好ましい。ここでアルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、アルミニウムと0.01~10質量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金又は混合物 (リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金等) を指す。背面電極の材料としては、特開平2-15595号、特開平5-121172号等に詳述されているものも使用できる。

【0029】背面電極は印刷法、コーティング法等の湿式方法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方法、CVD法、プラズマCVD法等の化学的方法等によって形成することができる。形成方法は背面電極材料との適性を考慮して適宜選択すればよい。例えば、背面電極の材料として2種以上の金属等を用いる場合には、その材料を同時又は順次にスパッタして形成できる。

【0030】背面電極のパターニングはフォトリソグラフィ等による化学的エッチング、レーザー等を用いた物理的エッチング等により行うことができる。また、マスクを用いた真空蒸着やスパッタリング、リフトオフ法、印刷法等によりパターニングしてもよい。

【0031】背面電極の形成位置は発光素子の用途及び目的に応じて適宜選択してよいが、有機化合物層上に形成するのが好ましい。このとき背面電極は有機化合物層の表面全体に形成しても一部のみに形成してもよい。また、背面電極と有機化合物層との間にアルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物等からなる誘電体層を0.1~5nmの厚みで設置してもよい。誘電体層は真空蒸着

法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

【0032】背面電極の厚みはその材料に応じて適宜選択すればよいが、通常10nm～5μmであり、好ましくは50nm～1μmである。背面電極は透明であっても不透明であってもよい。透明背面電極は、上述した材料の層を1～10nmの厚みに薄く製膜し、更にITOやIZO等の透明な導電性材料を積層して形成してよい。

【0033】(D)正孔注入層

本発明の発光素子においては、上記金属薄膜からなる透明電極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層は透明電極から有機化合物層への正孔注入を容易にするために設ける。

【0034】正孔注入層をなす正孔注入材料の例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ホリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン化合物、ホルフィリン化合物、ポリシラン化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用するも2種以上を混合して使用してもよい。

【0035】上述したように、本発明では透明電極の仕事関数(Wf(A))及び正孔注入層のイオン化ポテンシャル(Ip(H))は下記式を満たすのが好ましい。

$$Wf(A) \geq 4.0 \text{ (eV)}$$

かつ

$$Ip(H) - Wf(A) \leq 1.0 \text{ (eV)}$$

この式を満足するために好ましく使用できる正孔注入材料の例としては、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ホルフィリン化合物、ポリチオフェン誘導体等が挙げられる。中でもホルフィリン化合物及びポリチオフェン誘導体がより好ましく、ポリチオフェン誘導体が特に好ましく、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸塩が最も好ましい。

【0036】本発明における仕事関数及びイオン化ポテンシャルは公知の方法で測定することができ、それらの値は材料により一義的に決まる。仕事関数を測定する方法としては、一般的な方法として既知の仕事関数を有する材料に対して接触電位差を測定する方法や、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置(理研計器製AC-1)を用いて測定する方法等が挙げられる。また、イオン化ポテンシャルを測定する方法としては、上記の大気雰囲気型紫外

線光電子分析装置を用いる方法や、真空紫外分光法(UPS)による方法等が挙げられる。

【0037】正孔注入層の厚みは10～1000nmとするのが好ましく、30～500nmとするのがより好ましい。厚みが1000nmを超えると抵抗が大きくなり駆動電圧が上昇し、10nm未満であると注入層の効果が見られないため好ましくない。

【0038】(E)発光層

本発明の発光素子において、発光層は少なくとも一種の発光材料を含有する。本発明で用いる発光材料は特に限定されず、蛍光発光性化合物であっても燐光発光性化合物であってもよい。また蛍光発光性化合物及び燐光発光性化合物を同時に用いてもよい。本発明においては、発光輝度及び発光効率の点から燐光発光性化合物を用いることが好ましい。

【0039】蛍光発光性化合物としては、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、金属錯体(8-キノリノール誘導体の金属錯体、希土類錯体等)、高分子発光材料(ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等)等が使用できる。これらは単独で用いても二種以上を混合して用いてもよい。

【0040】本発明で用いる燐光発光性化合物はオルトメタル化錯体又はホルフィリン錯体であるのが好ましい。オルトメタル化錯体の中でも三重項励起子から発光するものが、発光効率向上の観点から特に好ましい。ホルフィリン錯体の中ではホルフィリン白金錯体が好ましい。燐光発光性化合物は単独で使用するも2種以上を併用してもよい。

【0041】本発明でいうオルトメタル化錯体とは、山本明夫著「有機金属化学 基礎と応用」、150頁及び232頁、裳華房社(1982年)、H. Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」、71～77頁及び135～146頁、Springer-Verlag社(1987年)等に記載されている化合物群の総称である。オルトメタル化錯体を形成する配位子は特に限定されないが、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体又は2-フェニルキノリン誘導体であるのが好ましい。これら誘導体は置換基を有してもよい。また、これらのオルトメタル化錯体形成に必須の配位子以外に他の

配位子を有していてもよい。オルトメタル化錯体を形成する中心金属としては、遷移金属であればいずれも使用可能であり、本発明ではロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。このようなオルトメタル化錯体を含む有機化合物層は、発光輝度及び発光効率に優れている。オルトメタル化錯体については、特願2000-254171号の段落番号0152～0180にもその具体例が記載されている。

【0042】本発明で用いるオルトメタル化錯体は、Inorg. Chem., 30, 1685, 1991, Inorg. Chem., 27, 3464, 1988, Inorg. Chem., 33, 545, 1994, Inorg. Chim. Acta, 181, 245, 1991, J. Organomet. Chem., 335, 293, 1987, J. Am. Chem. Soc., 107, 1431, 1985 等に記載の公知の手法で合成することができる。

【0043】発光層中の発光材料の含有量は特に制限されないが、例えば0.1～70質量%であり、1～20質量%であるのが好ましい。発光材料の含有量が0.1質量%未満であるか、又は70質量%を超えると、その効果が十分に発揮されない場合がある。

【0044】本発明において、発光層は必要に応じてホスト化合物、正孔輸送材料、電子輸送材料、電気的に不活性なポリマーバインダー等を含ってもよい。

【0045】上記ホスト化合物とは、その励起状態から蛍光発光性化合物又は燐光発光性化合物へエネルギー移動が起こり、その結果、該化合物を発光させる化合物である。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン化合物、ホルフィン化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンベリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール等を配位子とする金属錯体、ポリシラン化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。ホスト化合物は1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。発光層におけるホスト化合物の含有量は0～99.9質量%が好ましく、0～99.0質量%がより好ましい。

【0046】発光層に用いる正孔輸送材料の例としては、上述した正孔注入材料の例と同様のものが挙げられる。発光層における正孔輸送材料の含有量は0～99.9質量%が好ましく、0～80質量%がより好ましい。

【0047】電子輸送材料は陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、及び陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば特に限定されず、例えばトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンベリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール等を配位子とする金属錯体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が使用可能である。発光層における電子輸送材料の含有量は0～99.9質量%が好ましく、0～80質量%がより好ましい。

【0048】ポリマーバインダーとしては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセタール等が使用可能である。ポリマーバインダーを含有する発光層は、湿式製膜法によって、容易に且つ大面積に塗布形成することができる。

【0049】発光層の厚みは5～200nmとするのが好ましく、10～80nmとするのがより好ましい。厚みが200nmを超えると駆動電圧が上昇する場合があり、5nm未満であると発光素子が短絡する場合がある。

【0050】(F) その他

本発明の発光素子は、特開平7-85974号、同7-192866号、同8-22891号、同10-275682号、同10-106746号等に記載の保護層を有していてもよい。保護層は発光素子の最上面に形成する。ここで最上面とは、基材、透明電極、有機化合物層及び背面電極をこの順に積層する場合には背面電極の外側表面を指し、基材、背面電極、有機化合物層及び透明電極をこの順に積層する場合には透明電極の外側表面を指す。保護層の形状、大きさ、厚み等は特に限定されない。保護層をなす材料は、水分や酸素等の発光素子を劣化させ得るものが素子内に侵入又は透過するのを抑制する機能を有しているものであれば特に

限定されず、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム等が使用できる。

【0051】保護層の形成方法は特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシ法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等が適用できる。

【0052】また、発光素子には水分や酸素の侵入を防止するための封止層を設けるのが好ましい。封止層を形成する材料としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとの共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン又はジクロロジフルオロエチレンと他のモノマーとの共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質、金属(In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等)、金属酸化物(MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等)、金属フッ化物(MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等)、液状フッ素化炭素(パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、該液状フッ素化炭素に水分や酸素の吸着剤を分散させたもの等が使用可能である。

【0053】外部からの水分や酸素を遮断する目的で、発光素子を封止板、封止容器等の封止部材により、封止剤を用いて封止するのが好ましい。封止部材に用いる材料としては、ガラス、ステンレス、金属(アルミ等)、プラスチック(ポリ(クロロトリフルオロエチレン)、ポリエステル、ポリカーボネート等)、セラミック等が使用できる。封止剤としては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、二液型硬化樹脂等が使用可能である。

【0054】さらに本発明においては、封止部材と発光素子の間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を挿入してもよい。水分吸収剤は特に限定されず、具体例としては酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等が挙げられる。不活性液体としてはパラフィン類、流動パラフィン類、フッ素系溶剤(パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、塩素系溶剤、シリコンオイル類等が使用可能である。

【0055】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0056】実施例1

基材として厚み0.5mm、2.5cm角のガラス板を用い、これを真空チャンバー内に導入し、アルミニウムターゲットを用いてDCマグネトロンスパッタ(条件: 基材温度250℃、酸素圧 1×10^{-3} Pa)により、アルミニウム薄膜からなる透明電極を形成した。この透明電極の仕事関数 ϕ (A)は4.3eVであった。また透明電極の透明度は85%、厚みは0.02 μ m、表面抵抗は25 Ω /□であった。

【0057】透明電極を形成したガラス基材を洗浄容器に入れIPA洗浄した後、酸素プラズマ処理を施した。続いてこの透明電極上にポリ(エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸水分散物(BAYER社製、Bayertron P: 固形分1.3%)をスピンコートし、150℃で2時間真空乾燥して厚み100nmの正孔注入層を形成した(イオン化ポテンシャル $I_p(H) = 5.0$ eV)。イオン化ポテンシャルは紫外線光電子分析装置AC-1(理研計器製)により測定した。

【0058】次に、ポリビニルカルバゾール($M_w = 6300$ 0、アルドリッチ製、正孔輸送材料兼ホスト材料)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(燐光発光材料)、及び2-(4-ビフェニル)-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD、電子輸送材料)を40:1:12の質量比でジクロロエタンに溶解し、塗布液を調製した。

【0059】得られた塗布液をスピンコーターを用いて上記正孔注入層の上に塗布し、室温で乾燥して厚み100nmの発光層を形成した。続いてこの発光層上にパターンニングしたマスク(発光面積が5mm×5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でマグネシウム及び銀(マグネシウム: 銀=10:1(モル比))を0.25 μ m蒸着し、銀を0.3 μ m蒸着して背面電極を形成した。透明電極及び背面電極からアルミニウムのリード線を結線し、これを窒素ガスで置換したグローブボックス内に入れ、ガラス製の封止部材で、紫外線硬化型接着剤(長瀬チバ製「XNR5493」)を用いて封止した。以上により、実施例1の発光素子を作成した。

【0060】実施例2

実施例1と同様にガラス基材上に透明電極及び正孔注入層を形成した。この正孔注入層の上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)ベンジジンを蒸着して厚み40nmの正孔輸送層を形成した。次にこの正孔輸送層上に4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニル(ホスト材料)及びトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(燐光発光材料)をそれぞれ0.4nm/秒、0.025nm/秒の速度で共蒸着して厚み30nmの発光層を形成した。更に得られた発光層上に2,2',2''-(1,3,5-ベンゼントリイル)トリス[3-(2-メチルフェニル)-3H-イミダゾ[4,5-b]ピリジン]を蒸着して厚み30nmの電子輸送層を設けた。続いて実施例1と同様に電子輸送層上に背面電極を形成し、リード線を結線し、ガラス製の封止部材で封止して実施例2の

発光素子を作成した。

【0061】比較例1

正孔注入層を形成せずに、透明電極上に発光層及び背面電極を設置したこと以外は実施例1と同様に、比較例1の発光素子を作成した。なお、正孔輸送材料として用いたポリビニルカルバゾールのイオン化ポテンシャルIp(H)は5.7eVであった。

【0062】比較例2

正孔注入層を形成せずに、透明電極上に正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び背面電極を設置したこと以外は実施例2と同様に、比較例2の発光素子を作成した。なお、正孔輸送材料として用いたN,N'-ジフェニル-N,N'-

ジ(m-トリル)ベンジジンのイオン化ポテンシャルIp(H)は5.5eVであった。

【0063】発光輝度及び発光効率の評価

東洋テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、上記のように得られた各発光素子に直流電圧を印加して発光させ、その発光輝度を測定し、各発光素子の最高輝度 L_{max} 、最高輝度 L_{max} が得られるときの電圧 V_{max} 、輝度200cd/m²で発光させたときの発光効率 η_{200} 、及び輝度2000cd/m²で発光させたときの発光効率 η_{2000} （外部量子効率）を求めた。結果を表1に示す。

【0064】

【表1】

	L_{max} (cd/m ²)	V_{max} (V)	η_{200} (%)	η_{2000} (%)
実施例1	38000	15	12.5	11.8
実施例2	96000	10	18.9	15.4
比較例1	5200	22	1.4	0.7
比較例2	6500	20	3.8	1.4

【0065】表1に示すように、比較例1及び2の発光素子と比較して、実施例1及び2の本発明の発光素子は極めて優れた発光輝度及び発光効率を示し、さらにより低電圧でも駆動した。このように、本発明の発光素子においては安価なアルミニウムからなる透明電極を用いても優れた発光輝度及び発光効率を得られるので、素子の製造コストを低く抑えることが可能である。

【0066】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の発光素子は発光輝度及び発光効率に優れているとともに、低コストで容易に製造可能であり、フルカラーディスプレイ、バックライト等の面光源、プリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる。